

Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach koordinierender Anionen, derartige Salze sowie deren Verwendung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach koordinierender Anionen des Typs gemäß einer der nachstehenden Formeln (1), (2) oder (3):



15

derartige Salze schwach koordinierender Anionen sowie deren Verwendung.

Schwach koordinierende Anionen sind ein gegenwärtig viel bearbeitetes Fachgebiet, und zwar mit Ausrichtungen auf industrielle sowie Grundlagenanwendungen.

20 Beispiele für deren Anwendung sind der Einsatz als Gegenion für einen kationischen Katalysator zur Verstärkung dessen katalytischer Aktivität, als Elektrolytsalze in Batterien, als Bestandteile in ionischen Flüssigkeiten oder als Leitsalze in der Elektrochemie. Wenn solche schwach koordinierenden Anionen besonders Fluor-reiche organische Reste aufweisen, eignen sich diese auch für die Herstellung von Katalysatoren, welche über eine Fluorphasenextraktion wiedergewonnen werden können.

30 Die im Stand der Technik bekannten schwach koordinierenden Anionen weisen entweder nachteilige Eigenschaften, wie beispielsweise mangelnde thermische und/oder hydrolytische Stabilität oder unzureichende Leitfähigkeit bzw. zu große koordinative Kräfte, auf oder sind nur in geringen Mengen verfügbar. So ist eine der auf diesem Fachgebiet wohlbekanntesten Anionenklassen, die halogenierten Carboranate, nur nach vielstufiger Synthese in kleinen Mengen zugänglich

- 2 -

(Gramm-Bereich). Ferner muss bei der Synthese des häufig verwendeten $B(C_6F_5)_4^-$ Anions stark explosives C_6F_5Li als Zwischenprodukt verwendet werden.

5 Aus WO 00/53611 sind schwach koordinierende Anionen des Typs $Al(OR)_4^-$ (OR = polyfluoriertes aliphatisches Alkoxid) bekannt.

10 Im Zuge weiterer Untersuchungen auf diesem Fachgebiet wurde beschrieben, daß sich in Gegenwart von extrem reaktiven Kationen ein Anion des Typs $[(^FRO)_3Al-F-Al(OR^F)_3]^-$ bildet (FRO = fluoriertes Alkoxid) (siehe M. Gonsior, I. Krossing, L. Müller, I. Raabe, M. Jansen, L. van Wüllen, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 4475; I. Krossing, *Dalton Trans.* **2002**, 500). Dieses fluoridverbrückte Anion $[(^FRO)_3Al-F-Al(OR^F)_3]^-$ konnte bislang jedoch nur als Zersetzungsprodukt, beispielsweise bei der Reaktion von P_2I_4 mit $Ag[Al(OR^F)_4]$, erhalten werden.

15 Dementsprechend ist derzeit kein effektiver Zugang zu derartigen, für industrielle Anwendungen interessanten Salzen mit schwach koordinierenden Anionen bekannt. Eine Analyse der Parameter des vorstehend angeführten Anions $[(^FRO)_3Al-F-Al(OR^F)_3]^-$ sowie quantenchemische Rechnungen zeigen allerdings, daß es der beste bisher bekannte schwach koordinierende Anionentyp ist. Durch die erhöhte
20 Anzahl an peripheren Fluoratomen [beispielsweise 54 Fluoratome für $^FR = (F_3C)_3C$] ist das entsprechende fluoridverbrückte $\{[(F_3C)_3CO]_3Al-F-Al[OC(CF_3)_3]_3\}^-$ -Anion noch schwächer koordinierend und stabiler gegen Ligandenabstraktion als das homoleptische $\{Al[OC(CF_3)_3]_4\}^-$ -Anion mit nur 36 peripheren Fluoratomen.

25 Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach koordinierender Anionen bereitzustellen, durch welches derartige Salze einfach und in sehr guter Ausbeute in einem beliebigen Maßstab hergestellt werden können.

30 Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Ausführungsformen gelöst.

Insbesondere wird ein Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach koordinierender Anionen gemäß einer der nachstehenden Formeln (1), (2) oder (3) bereitgestellt:



10

worin in einem ersten Schritt eine Elementorganylverbindung XR_m mit einem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol FROH in einem organischen, aprotischen Lösungsmittel umgesetzt wird und anschließend in einem zweiten Schritt die erhaltene Elementalkoxyverbindung $X(OR^F)_m$ mit einem zur Abstraktion eines

15

Fluoridions befähigten Fluoridsalz M_yY_z , gegebenenfalls unter XF_m -Katalyse, umgesetzt wird,

wobei X aus der Gruppe, bestehend aus B, Al, Ga, In, P, As und Sb, ausgewählt ist,

M ein einwertiges oder zweiwertiges Kation ist,

20

m 3 oder 5 ist und

n 2 ist, wenn m 3 ist, bzw.

n 4 ist, wenn m 5 ist,

y 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, daß, wenn y 1 ist, Y ein einwertiges Anion ist, bzw. wenn y 2 ist, Y ein zweiwertiges Anion ist, und

25

z 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, daß, wenn z 1 ist, M ein einwertiges Kation ist, bzw. wenn z 2 ist, M ein zweiwertiges Kation ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach koordinierender Anionen gemäß einer

30

der nachstehenden Formeln (1'), (2') oder (3') bereitgestellt:



- 4 -



5 worin im ersten Schritt eine Aluminiumtriorganylverbindung AlR_3 mit einem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol ^FROH in einem organischen, aprotischen Lösungsmittel umgesetzt wird und anschließend im zweiten Schritt die erhaltene Aluminiumtrialkoxiverbindung $\text{Al}(\text{OR}^F)_3$ mit einem Tetrafluoroboratsalz $\text{M}(\text{BF}_4)_z$, gegebenenfalls unter BF_3 -Katalyse, umgesetzt wird.

10

Im erfindungsgemäßen Verfahren kann die Elementalkoxyverbindung $\text{X}(\text{OR}^F)_m$, bevorzugt eine Aluminiumtrialkoxiverbindung $\text{Al}(\text{OR}^F)_3$, mit dem zur Abstraktion eines Fluoridions befähigten Fluoridsalz M_yY_z , bevorzugt einem Tetrafluoroboratsalz $\text{M}(\text{BF}_4)_z$, im zweiten Schritt im Verhältnis 1:1, wenn z 1 ist, oder im Verhältnis 2:1, wenn z 1 oder 2 ist, oder im Verhältnis 4:1, wenn z 2 ist, umgesetzt werden.

15

Für das vorstehend genannte Umsetzungsverhältnis von 1:1, wenn z 1 ist, oder 2:1, wenn z 2 ist, bilden sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Salze schwach koordinierender Anionen gemäß der Formel (1) bzw. der Formel (1').

20

Für das vorstehend genannte Umsetzungsverhältnis von 2:1, wenn z 1 ist, oder 4:1, wenn z 2 ist, bilden sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Abhängigkeit von den gewählten Reaktionsbedingungen Salze schwach koordinierender Anionen gemäß den Formeln (2), (3), (2') bzw. (3').

25

Das im erfindungsgemäßen Verfahren verwendete organische, aprotische Lösungsmittel unterliegt keiner spezifischen Beschränkung, sofern es nichtkoordinierend ist und keine Donoreigenschaften aufweist. Üblicherweise ist das Lösungsmittel im erfindungsgemäßen Verfahren aus der Gruppe, bestehend aus Alkanen, Aromaten und halogenierten Aromaten ausgewählt. Bevorzugt ist das Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Benzol, Toluol, Kresol, Chlorbenzol und Trichlorbenzol, ausgewählt.

30

- Im ersten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Elementorganylverbindung XR_m wie insbesondere eine Aluminiumtriorganylverbindung AlR_3 mit einem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol $^{\text{F}}\text{ROH}$ in vorstehend genanntem organischen, aprotischen Lösungsmittel umgesetzt. Der Rest R der Elementorganylverbindung ist dabei erfindungsgemäß bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, Phenyl und Toly, ausgewählt.
- 10 Der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte vorstehend genannte teilweise oder vollständig fluorierte Alkohol $^{\text{F}}\text{ROH}$ weist bevorzugt einen Rest $^{\text{F}}\text{R}$ auf, der aus der Gruppe, bestehend aus geradkettigen oder verzweigt-kettigen, teilweise oder vollständig fluorierten C_1 bis C_{10} Alkylgruppen, teilweise oder vollständig fluorierten C_6 bis C_{20} Arylgruppen und teilweise oder vollständig fluorierten C_3 bis C_{10} Cycloalkylgruppen, ausgewählt ist. Insbesondere bevorzugt sind die perfluorierten Gruppen davon.

- Exemplarisch können als solche teilweise oder vollständig fluorierten Alkohole $^{\text{F}}\text{ROH}$ die folgenden genannt werden: $\text{HO-C}(\text{CF}_3)_3$, $\text{HO-C}(\text{R}^1)(\text{CF}_3)_2$,
20 $\text{HO-C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{CF}_3)$ und $\text{HO-C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)$, wobei R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettige oder verzweigt-kettige, teilweise oder vollständig fluorierte C_1 bis C_{10} Alkylgruppen, teilweise oder vollständig fluorierte C_6 bis C_{20} Arylgruppen und teilweise oder vollständig fluorierte C_3 bis C_{10} Cycloalkylgruppen stehen, mit der Maßgabe, daß im Falle von $\text{HO-C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)$
25 mindestens einer von R^1 , R^2 und R^3 ein teilweise oder vollständig fluorierter Rest, wie vorstehend aufgeführt, ist. Besonders bevorzugt ist $\text{HO-C}(\text{CF}_3)_3$ oder ein vorstehend genannter Alkohol $\text{HO-C}(\text{R}^1)(\text{R}^2)(\text{R}^3)$, der mindestens einen Rest R^1 , R^2 bzw. R^3 aufweist, der eine perfluorierte C_1 bis C_{10} Alkylgruppe, insbesondere C_1 bis C_6 Alkylgruppe, wie z.B. $-\text{C}_6\text{F}_{13}$ ist. Letztere eignen sich besonders im Hinblick
30 auf eine spätere Fluorphasenextraktion von entsprechenden Salzen, die aus dem erfindungsgemäßen Verfahren resultieren.

- 6 -

Im zweiten Schritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein zur Abstraktion eines Fluoridions befähigtes Fluoridsalz M_yY_z eingesetzt. Dabei ist Y üblicherweise aus der Gruppe, bestehend aus BF_4^- , PF_6^- , SiF_6^{2-} , SbF_4^- , SbF_6^- , AsF_4^- , AsF_6^- , SnF_5^- , SnF_6^{2-} , GeF_5^- und GeF_6^{2-} , ausgewählt. Bevorzugt wird im erfindungsgemäßen

5 Verfahren ein Tetrafluoroboratsalz $M(BF_4)_z$ als zur Abstraktion eines Fluoridions befähigtes Fluoridsalz verwendet, worin M aus der Gruppe, bestehend aus Alkali-metall-ionen, In^+ , Tl^+ , Ag^+ , Cu^+ , NR'_4^+ , PR'_4^+ , wobei R' jeweils unabhängig vonein-
ander für Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen C_1 bis C_{20} -
Alkylrest oder unsubstituierten oder substituierten Arylrest, wie insbesondere
10 Phenyl oder Tofyl, steht, und Imidazolium, ausgewählt ist, wenn z 1 ist, oder M
aus der Gruppe der Übergangsmetalle, bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus
 Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Rh^{2+} und Pt^{2+} , ausgewählt ist, wenn z 2 ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens gemäß der vor-
15 liegenden Erfindung wird

- i) im ersten Schritt die Aluminiumtriorganylverbindung $AlMe_3$ mit dem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol FROH in Pentan im Verhältnis 1:3 umgesetzt und anschließend im zweiten Schritt die erhaltene Aluminiumtrialkoxo-
20 koxyverbindung $Al(OR^F)_3$ mit einem Tetrafluoroboratsalz $M(BF_4)_z$ im Verhältnis 1:1, wenn z 1 ist, oder im Verhältnis 2:1, wenn z 2 ist, unter Erhalten einer Verbindung gemäß der vorstehenden Formel (1') umgesetzt,
- ii) im ersten Schritt die Aluminiumtriorganylverbindung $AlMe_3$ mit dem teilweise
25 oder vollständig fluorierten Alkohol FROH in Pentan im Verhältnis 1:3 umgesetzt und anschließend im zweiten Schritt die erhaltene Aluminiumtrialkoxo-
verbindung $Al(OR^F)_3$ mit einem Tetrafluoroboratsalz $M(BF_4)_z$ im Verhältnis 2:1, wenn z 1 ist, oder im Verhältnis 4:1, wenn z 2 ist, unter Erhalten einer Verbindung gemäß der vorstehenden Formel (2') umgesetzt, oder
30
- iii) im ersten Schritt die Aluminiumtriorganylverbindung $AlMe_3$ mit dem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol FROH in Heptan im Verhältnis 1:3 umgesetzt und anschließend im zweiten Schritt die erhaltene Aluminiumtrial-

- 7 -

koxyverbindung $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$ mit einem Tetrafluoroboratsalz $\text{M}(\text{BF}_4)_z$ im Verhältnis 2:1, wenn $z = 1$ ist, oder im Verhältnis 4:1, wenn $z = 2$ ist, unter Erhalten einer Verbindung gemäß der vorstehenden Formel (3') umgesetzt.

- 5 In den alternativen Ausführungsformen i) bis iii) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird im ersten Schritt besonders bevorzugt ein vollständig fluorierter Alkohol $^{\text{F}}\text{ROH}$ eingesetzt, worin R^{F} $(\text{F}_3\text{C})_3\text{C}$ ist.

- 10 Darüberhinaus wird in den vorstehend aufgeführten alternativen Ausführungsformen des erfindungsgemäßen Verfahrens im zweiten Schritt bevorzugt ein Tetrafluoroboratsalz MBF_4 eingesetzt, worin M Ag^+ oder NBu_4^+ ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiter Salze mit einem schwach koordinierenden Anion, dargestellt durch die Formel (3):

15



worin X aus der Gruppe, bestehend aus B, Al, Ga, In, P, As und Sb, ausgewählt ist,

- 20 M ein einwertiges oder zweiwertiges Kation ist,
 m 3 oder 5 ist und
 n 2 ist, wenn m 3 ist, bzw.
 n 4 ist, wenn m 5 ist,
 z 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, daß, wenn $z = 1$ ist, M ein einwertiges Kation ist,
 25 bzw. wenn $z = 2$ ist, M ein zweiwertiges Kation ist, und
 worin M aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetallionen, In^+ , Tl^+ , Ag^+ , Cu^+ , NR'_4^+ , PR'_4^+ , wobei R' jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen C_1 bis C_{20} -Alkylrest oder unsubstituierten oder substituierten Arylrest, wie insbesondere Phenyl oder Toly, steht, und Imidazolium,
 30 um, ausgewählt ist, wenn $z = 1$ ist, oder M aus der Gruppe der Übergangsmetalle, bevorzugt aus der Gruppe, bestehend aus Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Rh^{2+} und Pt^{2+} , ausgewählt ist, wenn $z = 2$ ist, und

- 8 -

R^F aus der Gruppe, bestehend aus geradkettigen oder verzweigt-kettigen, teilweise oder vollständig fluorierten C_1 bis C_{10} Alkylgruppen, teilweise oder vollständig fluorierten C_6 bis C_{20} Arylgruppen und teilweise oder vollständig fluorierten C_3 bis C_{10} Cycloalkylgruppen, ausgewählt ist, wobei die perfluorierten Gruppen davon besonders bevorzugt sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform betrifft die vorliegende Erfindung Salze mit einem schwach koordinierenden Anion, dargestellt durch die Formel (3'):



worin z , M und R^F wie vorstehend definiert sind.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Salze mit der Formel (3) bzw. (3') ist M Ag^+ oder NBu_4^+ und R^F $(F_3C)_3C$.

Die erfindungsgemäßen Salze mit schwach koordinierenden Anionen haben ein breites industrielles Anwendungsgebiet. Sie können als Hilfsstoffe in ionischen Flüssigkeiten oder in Li-Ionen-Batterien, in der Elektrochemie als inerte Leitsalze in beispielsweise Elektrolyten von Li^+ -Ionen oder in der homogenen Katalyse wie z.B. der Olefin-Polymerisation, der Metallocen-Katalyse, der Li^+ -Katalyse von organischen Reaktionen und anderen organischen Synthesen Anwendung finden. Somit betrifft ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung die Verwendung derartiger erfindungsgemäßer Salze insbesondere in ionischen Flüssigkeiten, in Li-Ionen-Batterien, als Leitsalz in der Elektrochemie oder in der homogenen Katalyse.

Die erfindungsgemäßen Anionen weisen gegenüber herkömmlichen Anionen Vorteile hinsichtlich Stabilität, schwacher Koordinationskraft und synthetischer Zugänglichkeit auf.

Darüberhinaus betrifft die vorliegende Erfindung die im erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach koordinierender Anionen als Zwi-

schenprodukte erhaltbaren Elementalkoxyverbindungen, dargestellt durch die Formel (4):



5

worin X aus der Gruppe, bestehend aus B, Al, Ga, In, P, As und Sb, ausgewählt ist,

m 3 oder 5 ist und

10 R^F aus der Gruppe, bestehend aus geradkettigen oder verzweigtkettigen, teilweise oder vollständig fluorierten C_1 bis C_{10} -Alkylgruppen, teilweise oder vollständig fluorierten C_6 bis C_{20} -Arylgruppen und teilweise oder vollständig fluorierten C_3 bis C_{10} -Cycloalkylgruppen, ausgewählt ist, wobei die perfluorierten Gruppen davon besonders bevorzugt sind. Exemplarisch können in Formel (4) als solche teilweise oder vollständig fluorierten Alkoxyreste (OR^F) wiederum die folgenden genannt werden: $O-C(CF_3)_3$, $O-C(R^1)(CF_3)_2$, $O-C(R^1)(R^2)(CF_3)$ und $O-C(R^1)(R^2)(R^3)$, wobei

15 R^1 , R^2 und R^3 jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, geradkettige oder verzweigtkettige, teilweise oder vollständig fluorierte C_1 bis C_{10} Alkylgruppen, teilweise oder vollständig fluorierte C_6 bis C_{20} Arylgruppen und teilweise oder vollständig fluorierte C_3 bis C_{10} Cycloalkylgruppen stehen, mit der Maßgabe, daß im

20 Falle von $O-C(R^1)(R^2)(R^3)$ mindestens einer von R^1 , R^2 und R^3 ein teilweise oder vollständig fluorierter Rest, wie vorstehend aufgeführt, ist. Besonders bevorzugt ist $O-C(CF_3)_3$ oder ein vorstehend genannter Alkoxyrest $O-C(R^1)(R^2)(R^3)$, der mindestens einen Rest R^1 , R^2 bzw. R^3 aufweist, der eine perfluorierte C_1 bis C_{10} Alkylgruppe, insbesondere C_1 bis C_6 Alkylgruppe, wie z.B. $-C_6F_{13}$ ist.

25

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Elementalkoxyverbindungen mit der Formel (4) ist X Al und R^F wie vorstehend definiert.

30

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachstehenden, nicht-einschränkenden Beispiele weiter erläutert.

Beispiele

Aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit von AlMe_3 wurden sämtliche Arbeiten unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit in entsprechenden Apparaturen in einer N_2 -Inertgasatmosphäre mit Schlenk- und Handschuhbox-Techniken durchgeführt. Die Glasgeräte waren z.T. mit Hähnen der Fa. J. YOUNG bzw. mit Glasstopfen verschlossen und wurden vor Versuchsbeginn im Ölpumpenvakuum ausgeheizt. Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet, destilliert, entgast und unter Stickstoff über Molekularsieb (400 pm) aufbewahrt. Zur Bestimmung der bei den Reaktionen entstehenden Gasmengen wurde eine mit Wasser gefüllte, skalierte Glasröhre über einen Schlauch mit der Apparatur verbunden. Durch die Verdrängung des Wassers konnte auf die Gasvolumina geschlossen werden.

15 NMR-Spektren

NMR-Spektren wurden unter Verwendung von CD_2Cl_2 -Lösungen bei 20°C mittels eines BRUKER AC 250 Spektrometers aufgenommen, als Referenz wurde SiMe_4 (^1H , ^{13}C) und AlCl_3 (^{27}Al) verwendet. Die Verschiebungen sind in ppm angegeben.

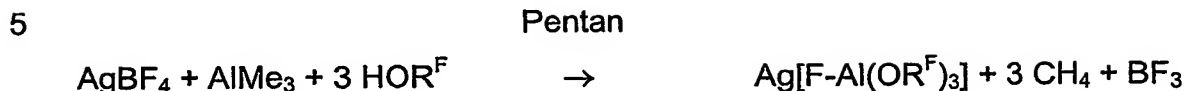
20

s = singulett, d = dublett, q = quartett, m = multipllett; J = Kopplungskonstante (Hz)

HiResESI-Spektren

25 HiResESI-Spektren wurden unter Verwendung von CH_2Cl_2 -Lösungen bei 20°C mittels eines IonSpec Ultima FT-ICR-MS aufgenommen.

In den folgenden Beispielen steht R^{F} für $(\text{F}_3\text{C})_3\text{C}$.

Beispiel 1Darstellung von $\text{Ag}[\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$ 

In einem 250 ml Zweihalskolben, der mit einem mittels Kryostaten auf -20°C gekühlten Rückflußkühler ausgestattet ist, werden bei 0°C 1,40 ml (2,82 mmol) AlMe_3 (gelöst in n-Heptan, $c = 2,0 \text{ mol/l}$) in ca. 20 ml Pentan vorgelegt. Anschließend werden 1,18 ml (8,47 mmol) an Alkohol $\text{R}^{\text{F}}\text{OH}$ unter weiterem Rühren zuge-
 10 tropft. Nach vollständiger Methanbildung (190 ml; 100 %) gibt man zu der Mischung aus dem bereits gebildeten $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$ auf einmal 0,550 g (2,82 mmol) festes hellbeiges AgBF_4 -Salz mittels eines Schlenkgefäßes hinzu. Unter Rühren
 15 reagiert das Salz mit dem $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$, wobei sich ein hellbeiger Rückstand bildet. Nach der Gasbildung von BF_3 (31 ml; 100 %) wird das Lösungsmittel im Hochvakuum bei 0°C entfernt. Zurück bleibt ein hellgelbes Pulver, welches konstant gewogen wird. Dieses lässt sich dem gewünschten Produkt $\text{Ag}[\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$ zuordnen (Ausbeute: 2,375 g; 98%).

20

Tab. 1: ^{13}C - und ^{27}Al -NMR-Daten der Verbindung $\text{Ag}[\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$

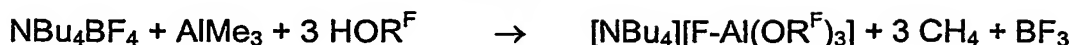
Verb. / Fragment	NMR-Kern	δ [ppm] exp.
$\text{OC}(\text{CF}_3)_3$	^{13}C	119,3 q; $^1J_{\text{CF}} = 290,0 \text{ Hz}$
$\text{OC}(\text{CF}_3)_3$		80,6 breit
$[\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]^-$	^{27}Al	41 d; $^1J_{\text{AlF}} = 67,6 \text{ Hz}$

Das HiResESI-Spektrum in CH_2Cl_2 bestätigt für das Anion $[\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]^-$ die theo-
 25 retische Masse von 751.

Beispiel 2Darstellung von $[\text{NBu}_4][\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$

5

Pentan



10

In einem Zweihalskolben, der mit einem mittels Kryostaten auf -20°C gekühlten Rückflußkühler ausgestattet ist, werden ca. 20 ml Pentan und 1,40 ml (2,82 mmol) AlMe_3 (gelöst in n-Heptan, $c = 2,0 \text{ mol/l}$) vorgelegt. Bei 0°C werden unter Rühren und Rückfluss 1,18 ml (8,47 mmol) $\text{R}^{\text{F}}\text{OH}$ zugetropft. Nach der vollständigen Methanbildung (190 ml; 100 %) entsteht weißes $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$. Nach Zugabe von 0,929 g (2,82 mmol) des weißen NBu_4BF_4 -Salzes mittels eines Schlenkgefäßes bildet sich mit der Zeit ein heller Rückstand, der sich absetzt. Die Bildung von BF_3 -Gas ist mit 62 ml (100 %) vollständig. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt ein helles festes Pulver zurück, welches konstant gewogen wird und dem Produkt $[(\text{NBu}_4)[\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$ entspricht (Ausbeute: 2,394 g; 85%).

15

Tab. 2: NMR-Daten von $[\text{NBu}_4][\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$

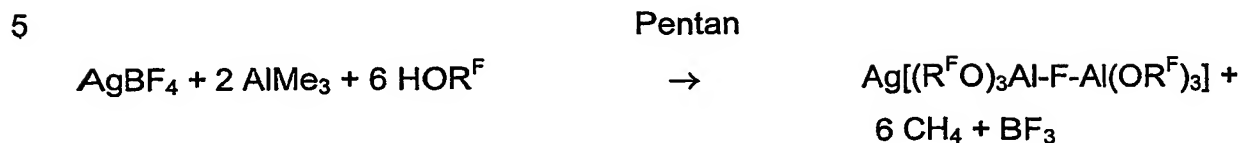
20

Verb. / Fragment	NMR-Kern	δ [ppm] exp.
$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$	^1H	0,95 m + 1,37 m + 1,55 m + 3,05 m
$\text{OC}(\text{CF}_3)_3$	^{13}C	121,6 q; $^1J_{\text{CF}} = 291,6 \text{ Hz}$
$\text{OC}(\text{CF}_3)_3$		79,9 breit
$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$		13,2 s + 19,6 s + 23,9 s + 58,9 s
$[\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]^-$	^{27}Al	42 s

Das HiResESI-Spektrum zeigt deutlich die Masse des entsprechenden $[\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]^-$ -Anions bei 751 analog zu der Anionenmasse in der Silbersalzverbindung $\text{Ag}[\text{F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$ aus Beispiel 1.

25

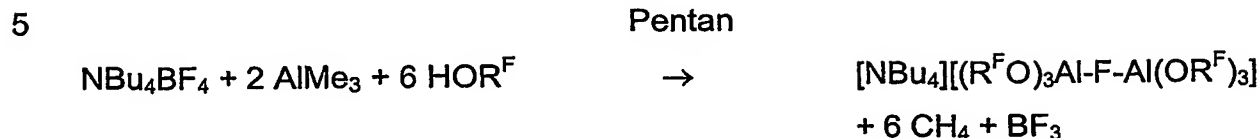
- 13 -

Beispiel 3Darstellung von $\text{Ag}[(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$ 

In einem 250 ml Zweihalskolben, der mit einem mittels Kryostaten auf -20°C ge-
 10 kühlten Rückflußkühler ausgestattet ist, werden bei 0°C unter Rühren 1,40 ml
 (2,82 mmol) AlMe_3 (gelöst in n-Heptan, $c = 2,0 \text{ mol/l}$) in ca. 20 ml Pentan vorge-
 legt. Während der Zugabe von 1,18 ml (8,47 mmol) $\text{R}^{\text{F}}\text{OH}$ entstehen 190 ml (100
 %) an Methan. Nach abgeschlossener Gasentwicklung bildet sich weißes
 15 $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$. Das AgBF_4 -Salz (0,275 g; 1,412 mmol) wird mittels eines Schlenkgefä-
 ßes zu dem Gemisch auf einmal zugegeben. Sofort bildet sich ein zäher hell-
 beiger Feststoff in einer überstehenden farblosen Lösung. Die Menge an entste-
 hendem BF_3 -Gas ist vollständig (31 ml; 100%). Nach Abziehen des Lösungsmit-
 tels im Hochvakuum bleibt ein beiges grobkörniges Pulver zurück, welches kon-
 stant gewogen wird und dem Produkt $\text{Ag}[(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$ entspricht
 20 (Ausbeute: 1,939 g; 86%).

Tab. 3: NMR-Daten von $\text{Ag}[(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$

Verb. / Fragment	NMR-Kern	δ [ppm] exp.
$\text{OC}(\text{CF}_3)_3$	^{13}C	120,9 q; $^1J_{\text{CF}} = 291,1 \text{ Hz}$
$\text{OC}(\text{CF}_3)_3$		79,9 breit
$[(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]^-$	^{27}Al	34 s breit

Beispiel 4Darstellung von $[\text{NBu}_4][(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$ 

10 In einem 250 ml Zweihalskolben, der mit einem mittels Kryostaten auf -20°C gekühlten Rückflußkühler ausgestattet ist, werden bei 0°C unter Rühren 1,40 ml (2,82 mmol) AlMe_3 (gelöst in n-Heptan, c = 2,0 mol/l) in ca. 20 ml Pentan vorgelegt. Während der Zugabe von 1,18 ml (8,47 mmol) $\text{R}^{\text{F}}\text{OH}$ entstehen 190 ml (100 %) an Methan. Nach abgeschlossener Gasentwicklung bildet sich weißes $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$. Das NBu_4BF_4 -Salz (0,464 g; 1,412 mmol) wird mittels eines Schlenkgefäßes zu dem Gemisch auf einmal zugegeben. Sofort bildet sich ein heller Rückstand. Die Menge an entstehendem BF_3 -Gas ist vollständig (31 ml; 100%). Nach Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum bleibt ein farbloser, leicht gelblicher Feststoff zurück, welcher konstant gewogen wird und dem Produkt $[\text{NBu}_4][(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$ entspricht (Ausbeute: 2,17 g; 89%).

20

Tab. 4: NMR-Daten von $[\text{NBu}_4][(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$

Verb. / Fragment	NMR-Kern	δ [ppm] exp.
$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$	^1H	0,98 m + 1,37 m + 1,55 m + 3,01 m
$\text{OC}(\text{CF}_3)_3$	^{13}C	120,9 q; $^1\text{J}_{\text{CF}} = 291,2 \text{ Hz}$
$\text{OC}(\text{CF}_3)_3$		80 breit
$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$		13,2 s + 19,8 s + 24,0 s + 59,3 s
$[(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]^-$	^{27}Al	34 s breit

Beispiel 5Darstellung von $[\text{NBu}_4][(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_2\text{-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$

- 5 In einem Zweihalskolben, der mit einem mittels Kryostaten auf -20°C gekühlten Rückflußkühler ausgestattet ist, werden bei 0°C unter Rühren und Rückfluss 1,40 ml (2,82 mmol) AlMe_3 (gelöst in n-Heptan, c = 2,0 mol/l) in ca. 30 ml Heptan vorgelegt. Unter weiterem Rühren gibt man 1,18 ml (8,47 mmol) an $\text{R}^{\text{F}}\text{OH}$ tropfenweise hinzu. Es entsteht weißes $\text{Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3$. Nach vollständiger Methanentwicklung
- 10 gibt man auf einmal 0,464 g (1,41 mmol) weißes NBu_4BF_4 -Salz, gelöst in ca. 5 ml CH_2Cl_2 , zu der Gemisch. Es bildet sich eine dunkelgelbe Lösung, in der sich wenig hellbeiger Niederschlag absetzt. Nach vollständiger Entstehung von BF_3 -Gas (31 ml; 100 %) lässt man noch ca. eine Stunde bei 0°C iterrühren. Anschließend wird noch für 2 Stunden refluxiert und das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt.
- 15 Zurück bleiben 2,453 g eines hellbeigen ölig-festen Rückstands, der aus CH_2Cl_2 umkristallisiert wird. Es ergibt sich das Produkt:
 $[\text{NBu}_4][(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_2\text{-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$.

Tab. 5: NMR-Daten von $[\text{NBu}_4][(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_2\text{-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]$

20

Verb. / Fragment	NMR-Kern	δ [ppm] exp.
$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$	^1H	0,95 m + 1,36 m + 1,49 m + 3,03 m
$\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_4^+$	^{13}C	13,3 s + 19,9 s + 24,1 s + 59,4 s
$\text{OC}(\text{CF}_3)_3$		120,9 q; $^1J_{\text{CF}} = 291,1 \text{ Hz}^{1)}$ 121,9 q; $^1J_{\text{CF}} = 290,9 \text{ Hz}^{2)}$ 120,8 q; $^1J_{\text{CF}} = 290,9 \text{ Hz}^{3)}$
$\text{OC}(\text{CF}_3)_3$		79,9 breit
$[(\text{R}^{\text{F}}\text{O})_3\text{Al-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_2\text{-F-Al}(\text{OR}^{\text{F}})_3]^-$	^{27}Al	35 s, sehr breit

Ansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach koordinierender Anionen gemäß einer der nachstehenden Formeln (1), (2) oder (3):



15 worin in einem ersten Schritt eine Elementorganylverbindung XR_m mit einem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol FROH in einem organischen, aprotischen Lösungsmittel umgesetzt wird und anschließend in einem zweiten Schritt die erhaltene Elementalkoxyverbindung $X(OR^F)_m$ mit einem zur Abstraktion eines Fluoridions befähigten Fluoridsalz M_yY_z , gegebenenfalls unter XF_m -Katalyse, umgesetzt wird,

20 wobei X aus der Gruppe, bestehend aus B, Al, Ga, In, P, As und Sb, ausgewählt ist,
M ein einwertiges oder zweiwertiges Kation ist,
m 3 oder 5 ist und
n 2 ist, wenn m 3 ist, bzw.
25 n 4 ist, wenn m 5 ist,
y 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, daß, wenn y 1 ist, Y ein einwertiges Anion ist, bzw. wenn y 2 ist, Y ein zweiwertiges Anion ist, und
z 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, daß, wenn z 1 ist, M ein einwertiges Kation ist, bzw. wenn z 2 ist, M ein zweiwertiges Kation ist.

30

2. Verfahren zur Herstellung von Salzen schwach koordinierender Anionen gemäß einer der nachstehenden Formeln (1'), (2') oder (3') nach Anspruch 1:



5



10

worin im ersten Schritt eine Aluminiumtriorganylverbindung AlR_3 mit einem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol FROH in einem organischen, aprotischen Lösungsmittel umgesetzt wird und anschließend im zweiten Schritt die erhaltene Aluminiumtrialkoxyverbindung $Al(OR^F)_3$ mit einem Tetrafluoroboratsalz $M(BF_4)_z$, gegebenenfalls unter BF_3 -Katalyse, umgesetzt wird.

15

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin die Aluminiumtrialkoxyverbindung $Al(OR^F)_3$ mit dem Tetrafluoroboratsalz $M(BF_4)_z$ im Verhältnis 1:1 umgesetzt wird, wenn z 1 ist, oder im Verhältnis 2:1 umgesetzt wird, wenn z 2 ist.

20

4. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, worin die Aluminiumtrialkoxyverbindung $Al(OR^F)_3$ mit dem Tetrafluoroboratsalz $M(BF_4)_z$ im Verhältnis 2:1 umgesetzt wird, wenn z 1 ist, oder im Verhältnis 4:1 umgesetzt wird, wenn z 2 ist.

25

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin das organische, aprotische Lösungsmittel aus der Gruppe, bestehend aus Pentan, Hexan, Heptan, Oktan, Benzol, Toluol, Kresol, Chlorbenzol und Trichlorbenzol, ausgewählt ist.

30

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin R ein Rest, ausgewählt aus der Gruppe, bestehend aus Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, t-Butyl, Phenyl und Toly, ist.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin R^F aus der Gruppe, bestehend aus geradkettigen oder verzweigt-kettigen, teilweise

oder vollständig fluorierten C₁ bis C₁₀-Alkylgruppen, teilweise oder vollständig fluorierten C₆ bis C₂₀-Arylgruppen und teilweise oder vollständig fluorierten C₃ bis C₁₀-Cycloalkylgruppen, ausgewählt ist.

- 5 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, worin M aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetallionen, In⁺, Tl⁺, Ag⁺, Cu⁺, NR'₄⁺, PR'₄⁺, wobei R' jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen C₁ bis C₂₀-Alkylrest oder unsubstituierten oder substituierten Arylrest steht, und Imidazolium, ausgewählt ist, wenn z 1 ist,
- 10 oder M aus der Gruppe, bestehend aus Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Pd²⁺, Rh²⁺ und Pt²⁺, ausgewählt ist, wenn z 2 ist.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin im ersten Schritt die Aluminiumtriorganylverbindung AlMe₃ mit dem teilweise oder vollständig
- 15 fluorierten Alkohol ^FROH in Pentan im Verhältnis 1:3 umgesetzt wird und anschließend im zweiten Schritt die erhaltene Aluminiumtrialkoxyverbindung Al(OR^F)₃ mit einem Tetrafluoroboratsalz M(BF₄)_z im Verhältnis 1:1, wenn z 1 ist, oder im Verhältnis 2:1, wenn z 2 ist, unter Erhalten einer Verbindung gemäß der vorstehenden Formel (1') umgesetzt wird.
- 20 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin im ersten Schritt die Aluminiumtriorganylverbindung AlMe₃ mit dem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol ^FROH in Pentan im Verhältnis 1:3 umgesetzt wird und anschließend im zweiten Schritt die erhaltene Aluminiumtrialkoxyverbindung Al(OR^F)₃ mit dem Tetrafluoroboratsalz M(BF₄) im Verhältnis 2:1, wenn
- 25 z 1 ist, oder im Verhältnis 4:1, wenn z 2 ist, unter Erhalten einer Verbindung gemäß der vorstehenden Formel (2') umgesetzt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, worin im ersten Schritt die
- 30 Aluminiumtriorganylverbindung AlMe₃ mit dem teilweise oder vollständig fluorierten Alkohol ^FROH in Heptan im Verhältnis 1:3 umgesetzt wird und anschließend im zweiten Schritt die erhaltene Aluminiumtrialkoxyverbindung Al(OR^F)₃ mit dem Tetrafluoroboratsalz MBF₄ im Verhältnis 2:1, wenn z

- 19 -

1 ist, oder im Verhältnis 4:1, wenn z 2 ist, unter Erhalten einer Verbindung gemäß der vorstehenden Formel (3') umgesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 11, worin R^F $(F_3C)_3C$ ist.

5

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 9 bis 12, worin M Ag^+ oder NBu_4^+ ist.

14. Salz mit schwach koordinierendem Anion, dargestellt durch die Formel (3):

10



worin X aus der Gruppe, bestehend aus B, Al, Ga, In, P, As und Sb, ausgewählt ist,

M ein einwertiges oder zweiwertiges Kation ist,

15

m 3 oder 5 ist und

n 2 ist, wenn m 3 ist, bzw.

n 4 ist, wenn m 5 ist,

z 1 oder 2 ist, mit der Maßgabe, daß, wenn z 1 ist, M ein einwertiges Kation ist, bzw. wenn z 2 ist, M ein zweiwertiges Kation ist, und

20

worin M aus der Gruppe, bestehend aus Alkalimetallionen, In^+ , Tl^+ , Ag^+ , Cu^+ , NR'_4^+ , PR'_4^+ , wobei R' jeweils unabhängig voneinander für Wasserstoff, einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen C_1 bis C_{20} -Alkylrest oder unsubstituierten oder substituierten Arylrest steht, und Imidazolium, ausgewählt ist, wenn z 1 ist, oder M aus der Gruppe, bestehend aus Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pd^{2+} , Rh^{2+} und Pt^{2+} , ausgewählt ist, wenn z 2 ist, und

25

R^F aus der Gruppe, bestehend aus geradkettigen oder verzweigt-kettigen, teilweise oder vollständig fluorierten C_1 bis C_{10} -Alkylgruppen, teilweise oder vollständig fluorierten C_6 bis C_{20} -Arylgruppen und teilweise oder vollständig fluorierten C_3 bis C_{10} -Cycloalkylgruppen, ausgewählt ist.

30

15. Salz mit schwach koordinierendem Anion nach Anspruch 14, dargestellt durch die Formel (3'):



worin z, M und R^F wie vorstehend definiert sind.

- 5 16. Salz nach Anspruch 14 oder 15, wobei M Ag^+ oder NBu_4^+ ist und R^F $(\text{F}_3\text{C})_3\text{C}$ ist.

- 10 17. Verwendung eines Salzes nach einem der Ansprüche 14 bis 16 oder hergestellt gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13 in ionischen Flüssigkeiten, in Li-Ionen-Batterien, als Leitsalz in der Elektrochemie oder in der homogenen Katalyse.

18. Elementalkoxyverbindung, dargestellt durch die Formel (4):



worin X aus der Gruppe, bestehend aus B, Al, Ga, In, P, As und Sb, ausgewählt ist,

m 3 oder 5 ist und

- 20 R^F aus der Gruppe, bestehend aus geradkettigen oder verzweigt-kettigen, teilweise oder vollständig fluorierten C_1 bis C_{10} -Alkylgruppen, teilweise oder vollständig fluorierten C_6 bis C_{20} -Arylgruppen und teilweise oder vollständig fluorierten C_3 bis C_{10} -Cycloalkylgruppen, ausgewählt ist.

- 25 19. Elementalkoxyverbindung nach Anspruch 18, worin X Al ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012220

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07F5/00 C07F5/06 C07C31/32 C07C31/28 H01M10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07F C07C H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GONSIOR, MARCIN ET AL: "PX4+, P2X5+, and P5X2+ (X = Br, I) salts of the superweak Al(OR)4- anion 'R = C(CF3)3!'" CHEMISTRY--A EUROPEAN JOURNAL, 8(19), 4475-4492 CODEN: CEUJED; ISSN: 0947-6539, 2002, XP002314949 cited in the application the whole document	1-16
A	KROSSING, INGO: "Reactions of P4 and I2 with Ag+Al(OC(CF3)3)4!: from elusive polyphosphorus cations to subvalent P3I6+ and phosphorus rich P5I2+" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS, (4), 500-512 CODEN: JCSDAA; ISSN: 1472-7773, 2002, XP002314950 cited in the application the whole document	1-16
----- -/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

*** Special categories of cited documents:**

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

25 January 2005

Date of mailing of the international search report

22/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Rinkel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012220

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	BIHLMEIER, ANGELA ET AL: "From weakly coordinating to non-coordinating anions? A simple preparation of the silver salt of the least coordinating anion and its application to determine the ground state structure of the Ag(.eta.2-P4)2+ cation" CHEMISTRY--A EUROPEAN JOURNAL , 10(20), 5041-5051 CODEN: CEUJED; ISSN: 0947-6539, 2004, XP002314952 the whole document	1
A	WO 00/53611 A1 (COLORADO STATE UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) 14 September 2000 (2000-09-14) cited in the application the whole document	17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/012220

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0053611	A1	14-09-2000	
		AU 3736600 A	28-09-2000
		CA 2366616 A1	14-09-2000
		CN 1343210 T	03-04-2002
		EP 1175423 A1	30-01-2002
		JP 2002539131 T	19-11-2002
		US 6392076 B1	21-05-2002

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012220

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES IPK 7 C07F5/00 C07F5/06 C07C31/32 C07C31/28 H01M10/40		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) IPK 7 C07F C07C H01M		
Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen		
Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GONSIOR, MARCIN ET AL: "PX4+, P2X5+, and P5X2+ (X = Br, I) salts of the superweak Al(OR)4- anion 'R = C(CF3)3!'" CHEMISTRY--A EUROPEAN JOURNAL, 8(19), 4475 -4492 CODEN: CEUJED; ISSN: 0947-6539, 2002, XP002314949 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-16
A	KROSSING, INGO: "Reactions of P4 and I2 with Ag+Al(OC(CF3)3)4!: from elusive polyphosphorus cations to subvalent P3I6+ and phosphorus rich P5I2+" JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, DALTON TRANSACTIONS, (4), 500 -512 CODEN: JCSDAA; ISSN: 1472-7773, 2002, XP002314950 in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-16
-/-		
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen		<input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie
* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist		*T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist *Z* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 25. Januar 2005		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 22/02/2005
Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Rinkel, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/012220

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,A	BIHLMEIER, ANGELA ET AL: "From weakly coordinating to non-coordinating anions? A simple preparation of the silver salt of the least coordinating anion and its application to determine the ground state structure of the $\text{Ag}(\eta^2\text{-P}_4)_2^+$ cation" CHEMISTRY—A EUROPEAN JOURNAL , 10(20), 5041-5051 CODEN: CEUJED; ISSN: 0947-6539, 2004, XP002314952 das ganze Dokument	1
A	WO 00/53611 A1 (COLORADO STATE UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION) 14. September 2000 (2000-09-14) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012220

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0053611	A1	14-09-2000	AU 3736600 A 28-09-2000
		CA 2366616 A1 14-09-2000	
		CN 1343210 T 03-04-2002	
		EP 1175423 A1 30-01-2002	
		JP 2002539131 T 19-11-2002	
		US 6392076 B1 21-05-2002	
